Beiträge zur Kenntnis des Kyanbenzylins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hugo Gerhard Herfeldt

aus Andernach

am 2. November 1895.

Andernach.

Buchdruckerei von Conrad Weigt.

1895.

Beiträge zur Kenntnis des Kyanbenzylins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Hugo Gerhard Herfeldt

aus Andernach

am 2. November 1895.

Andernach.

Buchdruckerei von Conrad Weigt.

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0085

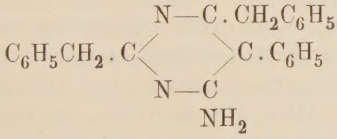
Meinem Vater

in Dankbarkeit gewidmet.

Beiträge
zur Kenntnis des Kyanbenzylins.

Die Constitution der Kyanalkine, von denen das Kyanaethin am längsten bekannt ist, war lange Zeit unaufgeklärt. Die Bildungsweise dieser Körper durch die polymerisierende Einwirkung von Natrium oder Natriumalkoholat auf primäre Nitrile konnte keinen direkten Aufschluss in dieser Frage geben. Die erste Ansicht über die Constitution des Kyanaethins bildete sich nach A. W. Hofmanns Entdeckung der Di- und Triamine, wonach man dasselbe als ein Triamin von der Zusammensetzung $(C_3H_5)_3N_3$ ansprach. Später verbreitete sich die Annahme, dass die Kyanalkine wahrscheinlich Cyanurverbindungen seien, von der Zusammensetzung $(R^1)_3(CN)_3$[1]), wonach das Kyanaethin als Triaethyltricyanür anzusehen sei. Später wurde jedoch die Constitution dieser Gattung polymerer Nitrile durch E. v. Meyer, durch Synthese des Kyanaethins aufgeklärt, wonach die Kyanalkine als Amidomiazine aufzufassen sind.[2])

Nach dieser Anschauung wäre das Kyanaethin Amido-Methyldiaethylmiazin, das Kyanbenzylin Amidophenyldibenzylmiazin. Die Constitutionsformel des Kyanbenzylins wäre somit:



[1]) Vergl. Wislicenus, Kurzes Lehrbuch der org. Chemie S. 517.

[2]) Vergl. Journ. f. pract. Chemie **39**, 263; 264.

Trotz der analogen Zusammensetzung der Kyanalkine zeigen dieselben dennoch manche Verschiedenheiten in ihrem chemischen Verhalten, wie bei den näher untersuchten Kyanmethin und Kyanaethin festgestellt ist. Das chemische Verhalten des Kyanbenzylins war noch wenig bekannt. Um diese Lücke auszufüllen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. E. v. Meyer die Untersuchung dieses Körpers in die Hand genommen.

Das Kyanbenzylin $C_{24}H_{21}N_3$ wurde zuerst von Wache[1]) hergestellt durch Einwirkung von metallischem Natrium auf Benzylcyanid in ätherischer Lösung, indem er den so erhaltenen Niederschlag im geschlossenen Rohr mit Bencylcyanid auf 180° erhitzte.

Auf diese Weise erhielt er nach mehrmaligem Umkrystallisieren weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 106°. Da jedoch diese Darstellungsweise schlechte Ausbeuten ergab, so stellte er es nach einer von E. v. Meyer beobachteten Bildungsweise des Kyanaethins dar. Diese Darstellungsweise wurde auch von mir im wesentlichen zur Gewinnung grösserer Mengen benutzt. In einem weithalsigen Autoklaven wurde frisch hergestelltes vollkommen trocknes Natriumalkoholat mit Benzylcyanid zu einem steifen Brei angerührt, der dann 6—8 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt wurde. Nach dem Erkalten war der Inhalt des Autoklaven vollkommen fest geworden, so dass er nur schwer aus demselben zu entfernen war. Nachdem die Masse in eine Schale gebracht war, blieb dieselbe 2 Tage an der Luft stehen, dann war sie so hart geworden, dass sie im Mörser zerkleinert werden konnte. Zur vollkommenen Zersetzung des überschüssigen Natriumalkoholats wurde sie dann in Wasser eingetragen, und nachdem sie abfiltriert war, aus Alkohol umkrystallisiert. Nachdem sie zum zweiten Male umkrystallisiert worden, war dieselbe rein und lieferte die gleichen reinweissen verfilzten Nadeln, die bei 106° schmolzen.[2])

[1]) Vergl. Journ. f. pract. Chemie **39**, 256.

[2]) Ich benutzte anfänglich zu den Schmelzpunktbestimmungen den Rothschen Apparat und fand damit constant den Schmelzpunkt 96° für Kyanbenzylin, so dass ich längere Zeit glaubte, es läge eine Isomerie vor, besonders, da die daraus hergestellte Oxybase den richtigen Schmelzpunkt 180° zeigte. Zuletzt klärte sich der Irrtum auf, als in einem einfachen Rührapparat das von mir dargestellte Kyanbenzylin den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Durchgängig lagen die Schmelzpunkte bis 150° etwas zu niedrig, während die von 160° an stimmten.

Um ihre Identität mit den ebenfalls bei 106° schmelzenden Nadeln von Wache nachzuweisen, wurde eine Stickstoffbestimmung gemacht.

Stickstoffbestimmung:

0,1589 gr der Substanz lieferten 16,3 Ccm. = 12,05% bei 14° 759 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{24}H_{21}N_3$	
N = 11,97%	12,05

Zur vollkommenen Sicherheit wurde dann noch die Oxybase hergestellt. Durch Einschluss von Kyanbenzylin mit conc. Salzsäure auf 160° tritt NH_4Cl aus, und die Gruppe OH für die Amidogruppe ein.[1]) Dieser Körper hat nun nach Wache den Schmelzpunkt 180°. Denselben hatte auch die von mir hergestellte Oxybase, weswegen eine Analyse nicht für notwendig erachtet wurde.

Einwirkung von Brom und Chlor.

Um das nähere Verhalten des Kyanbenzylins kennen zu lernen, war es von Wichtigkeit, die Halogenderivate desselben näher zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden 20 gr Kyanbenzylin in der etwa doppelten Menge Eisessig gelöst, und dieser Lösung 5 gr Brom zugeführt. Die Flüssigkeit erwärmte sich etwas, und nach einiger Zeit schieden sich hieraus rote schön ausgebildete Krystalle ab, die abfiltriert wurden, jedoch beim Trocknen im Exsiccator immer Brom abspalteten, sodass nie übereinstimmende Analysen erzielt wurden. Es hatte sich entsprechend wie beim Kyanmethin ein mehrfach Bromanlagerungsprodukt gebildet, welches jedoch allmählich in ein Anlagerungsprodukt von 2 Atomen Brom an ein Molekül Kyanbenzylin überzugehen scheint. Zur Analyse wurde die Substanz in Wasser suspendiert und mittelst schwefliger Säure zersetzt. Die Analysen hatten folgende Resultate:

Brombestimmung:

0,4877 gr der Substanz lieferten 0,4139 gr AgBr = 36,10% Br.
0,5751 gr der Substanz lieferten 0,4542 gr AgBr = 33,59% Br.

Berechnet für	Gefunden
$C_{24}H_{21}N_3Br_2$	36,10%
31,31% Br.	33,59% Br.

[1]) Vergl. Journal f. pract. Chemie **39**, 258.

Das Bromsubstitionsprodukt wurde auf folgende Weise erhalten:

In einem Druckkolben wurde Kyanbenzylin in der etwa doppelten Menge Eisessig gelöst, und dieser Lösung die berechnete Menge Brom zugefügt; dann etwas Salzsäure zugesetzt, und solange verschlossen auf 100° erhitzt, bis die rote Farbe der Flüssigkeit gänzlich verschwunden war. Beim Oeffnen des Kolbens entwich Bromwasserstoffsäure. Hierauf wurde die Flüssigkeit in viel Wasser eingetragen, wobei sich ein fester Körper abschied. Derselbe wurde aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert und lieferte kleine weisse Krystalle, die bei 210° unter Zersetzung schmolzen. In Wasser sind dieselben absolut unlöslich, löslich jedoch in Aether, Benzol, Alkohol, in letzterem am leichtesten.

Stickstoffbestimmung:

0,1069 gr der Substanz lieferten 9,4 Ccm. = 9,87% / bei 23° 767 mm Druck.

Brombestimmung:

0,5732 gr der Substanz lieferten 0,2503 gr AgBr = 18,65% Br.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_3$ Br.	Gefunden
N = 9,76%	9,87%
Br. = 18,64%	18,65%

Herstellung des Bromoxyphenyldibenzylmiazin.

Ganz analog wie aus dem Kyanbenzylin durch Einschluss mit conc. Salzsäure das Oxyphenyldibenzylmiazin entsteht, versuchte ich aus dem Bromadditionsprodukt mit conc. Salzsäure die Bromoxybase herzustellen. Die beiden Körper wurden in ein Rohr eingeschlossen und auf 130—140° erhitzt. (Beim ersten Versuche erhitzte ich auf 180°, was eine vollständige Zersetzung des Körpers zur Folge hatte).

Nach dem Abkühlen war der Inhalt des Rohres teilweise glasartig erstarrt. Diese Masse wurde herausgenommen, in Alkohol gelöst, mit Theerkohle gekocht und warm abfiltriert. Aus der klaren gelben Lösung schied sich ein braungelber Körper ab, der trotz mehrmaligem Lösen und wieder Ausfällen nicht heller wurde; auch zeigte er keine eigentliche Krystallbildung. Der flüssige Teil des Rohres enthielt ausser Chlor- und etwas Bromwasserstoffsäure

etwas Chlorammonium gelöst. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 120°, während doch erwartet wurde, dass er über 200° liegen würde. Nach dem Trocknen wurde er zur Analyse verwandt.

Stickstoffbestimmung:

0,1553 gr der Substanz lieferten 8,7 Ccm. 6,66 % bei 9° 752 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{19}N_2BrO$	Gefunden
N 6,49 %	6,66 %

Herstellung des Chlorsubstitutionsproduktes.

Kyanbenzylin wurde in der 5—6 fachen Menge Tetrachlorkohlenstoff gelöst; dann in raschem Strome Chlor eingeleitet. Sofort beginnt die Ausscheidung eines dicken Krystallbreies, sodass noch mehr des Lösungsmittels zugesetzt werden musste. Nach längerem Einleiten entwich Chlorwasserstoff. Die Masse, die sich merklich erwärmt hatte, wurde dann noch mit Ligroin verdünnt und abfiltriert. Der feste Rückstand wurde in Alkohol aufgenommen und zur Reinigung mehreremale aus demselben umkrystallisiert. Schliesslich blieben schwach gelb gefärbte Krystalle von wenig charakteristischer Form zurück, die den Schmelzpunkt 62° hatten.

Die Analysen ergaben das Monochlorsubstitutionsprodukt.

Stickstoffbestimmung:

0,1461 gr der Substanz lieferten 13,5 Ccm. = 10,96 % N bei 10° 755 mm Druck.

Chlorbestimmung:

0,1820 gr der Substanz lieferten 0,0684 gr AgCl = 9,30 %.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_3Cl$	Gefunden
N = 10,82 %	10,96 %
Cl = 9,25 %	9,30 %

Nach diesen Versuchen scheint das Kyanbenzylin in Bezug auf seine Reaktionsfähigkeit gegen die Halogene zwischen dem Kyanmethin und Kyanaethin zu stehen. Monobromkyanmethin bildet sich schon beim Schütteln einer Kyanmethinlösung mit Brom. Brom-Kyanaethin bedarf zu seiner Entstehung eines einige Stunden

dauernden Erhitzens der Mischung beider Körper im geschlossenen Rohr; während Kyanbenzylin schon bei 100° ein Wasserstoffatom gegen ein Bromatom austauscht.

Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Kyanbenzylin, Kyanaethin und Kyanpropin.

Bis jetzt war es noch nicht gelungen, mit Hülfe dieser Chloride die Acetyl- resp. Benzoylderivate der Kyanalkine herzustellen. Durch die Einwirkung dieser Körper auf die oben genannten Kyanalkine bilden sich Additionsprodukte verschiedener Art, soweit sich die Kyanalkine eben verschieden verhalten. Die Körper wurden auf folgende Weise gewonnen:

10 Gramm Kyanbenzylin wurden in der etwa 5fachen Menge Benzol gelöst, dann die Lösung filtriert und lau erwärmt. Hierauf wurden einige Gramm Acetylchlorid zugefügt und stehen lassen. Nach einiger Zeit beginnen aus der vollkommen klaren Lösung weisse lange Nadeln auszukrystallisieren, die von der Mutterlauge abfiltriert, dann pulverisiert und mit Benzol gewaschen wurden, bis der letzte Geruch nach Acetylchlorid verschwunden war.

Der Schmelzpunkt dieser Nadeln lag bei 116°. Genau derselbe Körper wurde auch erhalten, indem ich Kyanbenzylin in Acetylchlorid löste, dann die Lösung filtrierte und mit Benzol versetzte. Auf die erste Weise jedoch wurde der Körper reiner erhalten.

Stickstoffbestimmung:

0,2838 gr der Substanz lieferten 23,4 Ccm. 9,79% bei 10° 754 mm Druck.

Chlorbestimmung:

0,2325 gr der Substanz lieferten 0,0771 gr AgCl 8,18%.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3 + CH_3COCl$		Gefunden
N	9,72%	9,79%
Cl	8,26%	8,18%

Hierauf wurde der analoge Versuch mit Benzoylchlorid gemacht. 10 gr Kyanbenzylin wurden in der etwa 5fachen Menge

Benzol gelöst, filtriert, und dann Benzoylchlorid im Ueberschusse zugefügt. Auch hier krystallisierte ein Körper in weissen Nadeln aus, dessen Schmelzpunkt bei 129° lag.

Stickstoffbestimmung:

0,2551 gr der Substanz lieferten 18,8 Ccm. 8,62% bei 10° 743 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$C_{24}H_{21}N_3 + C_6H_5COCl$	
N 8.53%	8,62%

Das Kyanbenzylin scheint sich nicht mit mehr Molekülen der Säurechloride vereinigen zu können, sonst müsste doch leicht dieser Fall bei dem grossen Ueberschuss der Letzteren als Lösungsmittel eintreten.

Versuche, die freien Derivate herzustellen.

Die eben beschriebenen Additionsprodukte wurden nun, um die Acetyl- resp. Benzoylderivate des Kyanbenzylins herzustellen, in alkoholischer Lösung mit Ammoniak in der Wärme behandelt. Dieselben scheinen jedoch nicht beständig zu sein; denn die nach dem Abkühlen sich abscheidenden Krystalle wurden als Kyanbenzylin selbst erkannt.

Einwirkung der Säurechloride auf Kyanaethin.

Da die entsprechenden Körper vom Kyanaethin ebenfalls noch nicht bekannt waren, und es doch sehr interessant war, gerade das Verhalten dieses Körpers den Säurechloriden gegenüber kennen zu lernen, stellte ich auch diese Körper her. In ganz analoger Weise wurde dabei verfahren.

5 Gramm Kyanaethin wurden in 20 Gramm Benzol gelöst, dann filtriert und Acetylchlorid zugefügt. Auch hier krystallisierte ein Körper als krystallinische Kruste auf dem Boden des Gefässes aus. Der Schmelzpunkt war 142°.

Stickstoffbestimmung:

0,1418 gr der Substanz lieferten 24 Ccm. = 20,42% bei 7° 756 mm Druck.

0,2963 gr der Substanz lieferten 50,4 Ccm. = 20,52% bei 6° 754 mm Druck.

Chlorbestimmung:

0,1988 gr der Substanz lieferten 0,0702 gr AgCl 8,7%.

Berechnet für	Gefunden
$(C_9H_{15}N_3)+CH_3CO\,Cl$	
N 17,28%	
$(C_9H_{15}N_3)_2+CH_3COCl$	
N = 20,56%	20,52% 20,42%
Cl = 8,69%	8,7%

Nach diesen Resultaten haben sich offenbar 2 Moleküle Kyanaethin mit nur einem Acetylchloridmolekül vereinigt. Auch hier lieferte die Behandlung mit Ammoniak Kyanaethin zurück.

Der Versuch mit Benzoylchlorid lieferte keine schönen Resultate, der Körper wollte nie recht krystallisieren, und demgemäss stimmten auch die Analysen, welche von dem nicht völlig reinen Körper gemacht wurden, schlecht, deuten aber ebenfalls auf

$$(C_9H_{15}N_3)_2+C_6H_5COCl$$

hin.

Desgleichen wurde auch der Versuch gemacht, die Einwirkung von Acetylchlorid auf Kyanpropin kennen zu lernen. 3 gr Kyanpropin wurden in 12 gr Benzol gelöst, dann filtriert und mit Acetylchlorid versetzt. Der Körper bildete sich und krystallisierte aus. Auch in diesem Falle schied er sich am Boden des Gefässes als Krystallmasse ab.

Die getrockneten Krystalle schmolzen bei 210°.

Stickstoffbestimmung:

0,1592 gr der Substanz lieferten 23,6 Ccm. 17,51% bei 9° 748 mm Druck.

0,1541 gr der Substanz lieferten 22 Ccm. 16,75% bei 10° 745 mm Druck.

0,1528 gr der Substanz lieferten 21,9 Ccm. 16,77% bei 10° 744 mm Druck.

Berechnet für	Gefunden
$(C_{12}H_{21}N_3)+CH_3COCl$	
N 14,71%	
$(C_{12}H_{21}N_3)_2+CH_3COCl$	
N 17,02%	17,51%, 16,75%, 16,77%

Hieraus lässt sich wiederum auf Anlagerung von einem Molekül Acetylchlorid an 2 Moleküle Kyanpropin schliessen. Auch in diesem Falle wurde durch Behandlung mit Ammoniak Kyanpropin zurückgebildet.

Sehr interessant wäre es gewesen, auch die Anlagerungsprodukte von Säurechloriden an Kyanmethin zu untersuchen; aber leider stand hiervon keine Probe zur Verfügung. Nach der Analogie der Halogensubstitutionsprodukte wäre zu schliessen, dass sich nur ein Molekül Kyanmethin mit einem Säurechloridmolekül vereinigen würde.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Oxyphenyldibenzylmiazin.

Bei diesem Körper war die Acetylverbindung bereits von Wache durch Einwirkung von Essigsäureanhydrit auf die Oxybase des Kyanbenzylins dargestellt worden. Er erhielt zu Büscheln vereinigte Nadeln, welche bei 84—85° schmolzen.[1])

10 gr Oxyphenyldibenzylmiazin wurden in Benzol gelöst und die filtrierte Lösung mit Acetylchorid versetzt. Nach einigem Stehen krystallisierte die Substanz aus, die getrocknet den Schmelzpunkt 227° zeigte.

Stickstoffbestimmung:

0,1723 gr der Substanz lieferten 10,1 Ccm. N 7,07% bei 9° 754 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{20}N_2O+CH_3COCl$		Gefunden
N	6,82%	7,07%

Durch Behandlung mit Ammoniak in alkoholischer Lösung erhielt ich dasselbe Acetylderivat, das seinerzeit von Wache gefunden war, dessen Schmelzpunkt bei 84° lag.

Einwirkung von Jodmethyl.

Um die Einwirkung von Jodmethyl auf Kyanbenzylin kennen zu lernen, wurden 5 gr Kyanbenzylin im Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Die etwas gelbliche Lösung wurde dann sorgfältig in eine gewogene Krystallisationsschale gebracht, und das überschüssige Jodmethyl im evacuierten Exsiccator verdampft. Es hinterblieb eine hellgelbe feste schaumige Masse, und zwar 7,23 gr. Daraus liess sich schon mit Sicherheit

[1]) Vergl. Journal f. pract. Chemie **39**, 260.

schliessen, dass ein Molekül $C_{24}H_{21}N_3$ sich mit einem Molekül CH_3J vereinigt hatte; denn nach der Berechnung hätten 7,02 gr des Körpers gebildet werden müssen. Diese Masse wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert, was aber so schlechte Ausbeuten ergab, dass ich schliesslich nur einige Krystalle reine Substanz erhielt. Diese hatten den Schmelzpunkt 203°. Von der ungereinigten neu hergestellten Substanz wurde eine Jodbestimmung gemacht.

Jodbestimmung:

0,3018 gr der Substanz lieferten 0,1239 gr AgJ = 25,47%.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3+CH_3J$	Gefunden
J 25,76%	25,47%

Dieser Körper wurde nun in alkoholischer Lösung mit Kalilauge behandelt, lieferte aber ein vollständig schmieriges Produkt, welches nicht krystallisieren wollte. Darauf wurde er mit frisch gefälltem Silberoxyd behandelt, was denselben Erfolg hatte. Um nun doch Analysen ausführen zu können, wurde die mit Silberoxyd behandelte Masse mit Aether extrahiert, und das nach dem Verdunsten des Letzeren übrig bleibende Oel in Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, gelöst, und diese Lösung mit Platinchlorid versetzt. Es schied sich ein bräunlich aussehendes Doppelsalz ab, welches mehreremale aus Alkohol umkrystallisiert wurde.

Platinbestimmung:

0,1711 gr der Substanz lieferten 0,0297 gr Pt. 17,35%

Berechnet für $[(C_{24}H_{20}N_3(CH_3)HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt. 17,07%	17,35%

Ein Teil der Jodmethylverbindung wurde, um eventuell zu einer reineren Verbindung zu gelangen, mit frisch gefälltem Chlorsilber längere Zeit erwärmt, das sich abscheidende Jodsilber abfiltriert und in Alkohol aufgenommen. Aus der filtrierten Lösung wurde dann mit Platinchlorid das Doppelsalz gefällt.

Platinbestimmung:

0,1501 gr der Substanz lieferten 0,0263 gr Platin 17,72%.

Berechnet für $[(C_{24}H_{20}N_3(CH_3)HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt. = 17,07%	17,52%

Dieser zweite Versuch war angestellt worden, weil das aus Alkohol umkrystallisierte Salz Chlorwasserstoff abgespalten hatte.

Da der zweite Versuch mit Chlorsilber nun ein noch höher liegendes Resultat ergab, wurde eine Chlorbestimmung gemacht.

Chlorbestimmung:

0,1486 gr der Substanz lieferten 0,1129 gr AgCl = 18,80%.

Berechnet für $[(C_{24}H_{20}N_3)HCl]_2Pt.Cl_4$		Gefunden
Cl	18,65%	18,8%

Einwirkung von Jodmethyl auf die Oxybase des Kyanbenzylins.

10 gr Oxyphenyldibenzylmiazin wurden in Jodmethyl gelöst und dann im Schiessofen mehrere Stunden auf 130° erwärmt. Nachdem das überschüssige Jodmethyl verdunstet worden war, wurde der zurückbleibende gelbe Körper in Alkohol gelöst und zur Beseitigung des Jods mit Kalilauge behandelt. Die hierauf filtrierte Lösung wurde auf dem Wasserbade etwas eingedampft und dann mehrere Tage stehen gelassen. Es schieden sich schöne weisse Nadeln aus, die abfiltriert wurden und nach nochmaligem Umkrystallisieren zur Analyse dienten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 135°.

Stickstoffbestimmung:

0,1818 gr der Substanz lieferten 12,5 Ccm. N 7,62% bei 23° 748 mm Druck.

Elementaranalyse:

0,1034 gr der Substanz gaben 0,3111 gr CO_2 82,05% und 0,0582 gr H_2O = 6,24%.

Berechnet für $C_{25}H_{23}N_2O$		Gefunden
N =	7,65%	7,62%
C	81,91%	82,05%
H =	6,01%	6,24%

Demnach ist ein Wasserstoffatom des Oxyphenyldibenzylmiazins durch die CH_3Gruppe ersetzt worden.

Einwirkung von Phenylisocyanat auf Kyanbenzylin.

5 gr vollkommen trockenes Kyanbenzylin wurden in 25 gr wasserfreiem Benzol gelöst und die berechnete Menge Phenylisocyanat zugesetzt. Darauf wurde das Ganze etwa $^1/_2$ Stunde vor-

sichtig am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, und das Benzol teilweise abdestilliert. Nachdem die Masse erkaltet war, hatte sich auf dem Boden des Gefässes ein Krystallbrei abgeschieden, der ausgekratzt werden musste. Derselbe wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 162°.

Stickstoffbestimmung:

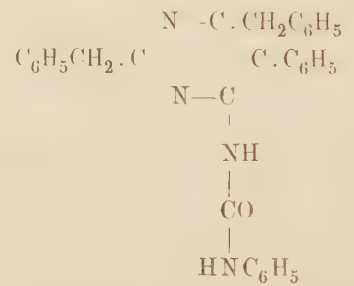
0,1758 gr der Substanz lieferten 18,8 Ccm. 11,99% bei 20° 753 mm
0,1381 gr der Substanz lieferten 14,5 Ccm. 11,90% bei 20° 758 mm

Elementaranalyse:

0,1563 gr der Substanz lieferten 0,4527 gr CO_2 78,96% und 0,0793 gr H_2O = 5,63%

Berechnet für $C_{31}H_{26}N_4O$	Gefunden
C = 79,14%	78,96%
H = 5,53%	5,63%
N = 11,91%	11,90%, 11,99%.

Nach dem Verhalten des Phenylisocyanats zu anderen Amidokörpern kann nach diesen Analysen obiger Verbindung folgende Zusammensetzung zugeschrieben werden:



Einwirkung von salpetriger Säure auf Kyanbenzylin.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure entsteht zunächst die Oxybase. Auf diese Weise hatte Wache seinerzeit dieselbe zuerst hergestellt. E. v. Meyer hat nun beim Kyanaethin durch Einwirkung von überschüssiger salpetriger Säure in der Wärme einen stickstoff- und sauerstoffreicheren Körper erhalten, von sehr interessanten Eigenschaften.[1] Dies drängte dazu, das Gleiche auch beim Kyanbenzylin zu versuchen.

[1]) Vergl. Journ. f. pract. Chemie 39, 276.

15 gr Kyanbenzylin wurden in 50 gr Eisessig gelöst, und in raschem Strome salpetrige Säure eingeleitet, so dass sich die Temperatur bis zum Siedepunkt des Eisessigs steigerte. Das Einleiten wurde nun unterbrochen und durch Erwärmen, indem der Eisessig in schwachem Sieden erhalten wurde, die überschüssige salpetrige Säure wieder ausgetrieben. Die Reaktion ist nun weiter gegangen. Durch nochmaliges Sättigen der Lösung mit salpetriger Säure und wieder Austreiben derselben erhält man schliesslich eine dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit, aus der sich durch Eintragen in viel kaltes Wasser ein gelber amorpher fester Körper abscheidet, der aus Pyridin, dem etwas Ligroin zugesetzt ist, umkrystallisiert werden kann. Gelbe verfilzte Nadeln, manchmal auch zu Klumpen vereinigte Warzen, deren Schmelzpunkt bei 210° liegt.

Stickstoffbestimmung:

0,2405 gr der Substanz lieferten 19,1 Cl = 9,22% bei 11° 741 mm Druck.

0,2692 gr der Substanz lieferten 0,3437 gr CO_2 = 66,45% und 0,0953 gr H_2O = 3,93%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung im Beckmann'schen Gefrierpunktapparat ergab folgendes: 0,3051 gr der Substanz wurden in 21,2652 gr Eisessig gelöst. Der Gefrierpunkt des Eisessigs ohne Substanz lag bei 5,39°. Derjenige, nachdem die Substanz gelöst war, lag bei 4,27°, folglich betrug die Erniedrigung 1,12°. Hieraus wurde das Molekulargewicht 439 gefunden.

Die erhaltenen Werte

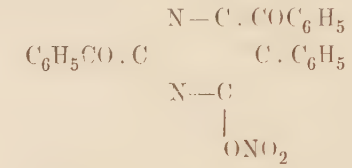
C 66,45%
H 3,93%
N 9,22%
O = 20,40%

stimmen auf eine Formel.

$C_{24}H_{15}N_3O_5 + {}^1/_2 H_2O$. Die aus dieser Formel erhaltenen Procente stellen sich den gefundenen folgendermassen gegenüber:

Berechnet für $C_{24}H_{15}N_3O_5 + {}^1/_2 H_2O$	Gefunden durch Analyse
C 66,36%	C 66,45%
H = 3,92%	H 3,93%
N = 9,66%	N = 9,22%

Wenn dieses die Formel wäre, so könnte man diesem Produkt vielleicht folgende Constitution zuschreiben:



Verschiedene Reaktionen, die mit diesem Körper angestellt wurden, konnten über seine Constitution keinen bestimmten Aufschluss geben. Um zu prüfen, ob er eine Säure sei, wurde er in verdünnter Kalilauge gelöst. Aus dieser Lösung konnte derselbe durch verdünnte Salpetersäure wieder abgeschieden werden. Diesem Versuch steht ein anderer gegenüber, dass er sich nämlich aus Essigsäureanhydrit unverändert umkrystallisieren lässt. Bestimmte Klarheit über die Constitution des Körpers konnte nicht gewonnen werden.

Versuch, eine wasserstoffreichere Verbindung darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 gr Kyanbenzylin in 40 gr Alkohol gelöst und allmählich $2^1/_2$ gr Natrium eingetragen. Es entwich reichlich Ammoniak. Aus der stark erwärmten Lösung schieden sich beim Erkalten weisse verfilzte Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 102° hatten.

Einige hierüber angestellte Analysen ergaben folgendes:

Stickstoffbestimmung:

0,1208 gr der Substanz lieferten 12 Ccm. N = 11,92% bei 12° 754 mm Druck.

0,1371 gr der Substanz lieferten 14 Ccm. N = 12,03% bei 12° 758 mm Druck.

Elementaranalyse:

0,2642 gr der Substanz lieferten 0,1513 gr H_2O = 6,35% und 0,7879 gr CO_2 = 81,26%.

Berechnet für $C_{24}H_{21}N_3$	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{23}N_3$
N = 11,97%	N = 11,92%, 12,03%	N = 11,89%
C = 82,05%	C = 81,26%	C = 81,58%
H = 5,98%	H = 6,35%	H = 6,51%

Dieses Resultat liesse schon auf eine Addition von 2 Wasserstoffatomen schliessen, ebenso wie der etwas veränderte Schmelzpunkt. Zum weiteren Beweise wurde nun der Körper mit conc. Chlorwasserstoffsäure auf 160° im Einschliessrohr erhitzt. Die daraus gewonnene Oxybase zeigte jedoch wieder den Schmelzpunkt von 180°, genau wie die aus Kyanbenzylin von der Formel $C_{24}H_{21}N_3$ hergestellte Oxybase. Ob nun wirklich die wasserstoffreichere Verbindung entstanden war, konnte nicht genau entschieden werden.

Ein Versuch, Diazobenzolchlorid auf Kyanbenzylin einwirken zu lassen, hatte keinen Erfolg.

Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf das salpetersaure Salz des Kyanbenzylins.

20 gr Kyanbenzylin wurden in der dreifachen Menge Eisessig gelöst und hierauf 1 Molekül Salpetersäure vom sp. G. 1,5 zugefügt. Dabei erwärmte sich die Flüssigkeit sehr stark. Nachdem sie abgekühlt war, wurde langsam Zinkstaub in dieselbe eingetragen, und dann, nachdem die Lösung filtriert war, dieselbe in Wasser eingetragen, in welchem sich ein milchiger Körper abschied, der mit Aether extrahiert werden konnte. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb ein gelbes Oel zurück, das nach längerem Stehen teilweise zu Warzen erstarrte. Diese wurden so gut wie möglich von der anhaftenden Schmiere getrennt, und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren schmolzen dieselben bei 100°. Ich erhielt von diesem Körper nur sehr wenig reine Substanz, sodass ich nur eine Stickstoffbestimmung machen konnte.

Stickstoffbestimmung:

0,1001 gr der Substanz lieferten 12,9 Ccm. N = 15,06% bei 14° 755 mm Druck.

Berechnet für $C_{24}H_{22}N_4$	Gefunden
N = 15,3%	15,06%

Nach dieser Analyse kann der entstandene Körper vielleicht als eine Diamidoverbindung angesprochen werden.

Kurze Zusammenstellung einiger Resultate.

1. Das Kyanbenzylin tauscht nur ein Wasserstoffatom gegen ein Halogenatom aus, während doch zu erwarten gewesen wäre, dass ähnlich wie bei Kyanaethin, bei welchem bis zu drei Wasserstoffatomen substituiert werden können, mehrere Substitutionsprodukte möglich sind.
2. Mit den Säurechloriden bildet das Kyanbenzylin Additionsprodukte, die im Verhältnis 1 zu 1 stehen, während das Kyanaethin und Kyanpropin solche bilden, die im Verhältnisse 2 zu 1 zu stehen scheinen.
3. In der leichten Bildung der Chlor- und Bromderivate steht das Kyanbenzylin zwischen dem Kyanmethin und Kyanaethin.

Die vorstehende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Dresden ausgeführt und sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. v. Meyer, für das durch Erteilung wertvoller Ratschläge jederzeit bewiesene Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Curriculum vitae.

Hugo Gerhard Herfeldt, röm.-kath. Confession, wurde am 3. Oktober 1867 zu Andernach a. Rhein geboren, als Sohn des Gutsbesitzers Hubert Gabriel Apollinar Herfeldt und seiner Ehegattin Emma Herfeldt geb. Burret. Den ersten Unterricht erhielt derselbe auf der Elementarschule seiner Vaterstadt. Im 10. Lebensjahre trat derselbe in das dortige Progymnasium ein, und von Tertia ab in das Realgymnasium zu Mainz über. Im Herbst 1888 verliess er dasselbe mit dem Reifezeugnis und ging nach München, um sich an der tech. Hochschule dem Studium der Chemie zu widmen. Im Herbste 1891 bezog er die Universität Leipzig, wo er zuerst im ersten chem. Laboratorium des Herrn Geheimrat Prof. Dr. Wislicenus, dann im Laboratorium der Herren Professoren Dr. E. von Meyer und Dr. A. Weddige weiter arbeitete. Im Herbste 1893 folgte er seinem Lehrer Herrn Prof. Dr. E. von Meyer an die techn. Hochschule zu Dresden, wo er seine Studien vollendete.